

出國報告（出國類別：其他）

赴美參加第 51 屆國際真空鍍膜及第 35 屆國際冶金鍍膜與薄膜技術研討會發表論文並參訪 Lawrence 柏克萊電漿應用實驗室

服務機關：行政院原子能委員會核能研究所

姓名職稱：艾啓峰、蔡文發

派赴國家：美國

出國期間：97 年 4 月 19 日至 5 月 4 日

報告日期：97 年 6 月 4 日

摘要

本報告敘述赴美國分別參加芝加哥與聖地牙哥舉行之第 51 屆國際真空鍍膜技術研討會與第 35 屆國際冶金鍍膜與薄膜技術研討會，以瞭解真空鍍膜技術及設備之最新發展趨勢，尤其本所正在發展大面積產業應用電漿鍍膜裝置之相關技術，以作為本所推廣應用至光電與傳統產業之參考；並受邀發表本所電漿鍍膜技術研發成果，增加本所在國際知名度，認識更多專家學者與吸收新知，創造更多的國際合作空間。此外，另順道參訪國際著名之 Lawrence 柏克萊國家實驗室(LBNL)電漿應用部門，充分掌握國際著名相關實驗室研究發展方向，作為未來計畫擬定與執行之參考，期能在未來研究發展掌握先機。

目 次

一、目 的	1
二、過 程	1
三、心 得	5
四、建 議 事 項	26

附 圖 目 錄

圖 1. 三菱重工之 VHF PECVD 示意圖.....	9
圖 2. 三菱重工 VHF PECVD 之電源相位調制方法(phase modulation method)示意圖	9
圖 3. a-Si:H薄膜沉積均勻度在±10%以內	10
圖 4. IHI之VHF PECVD之U形管電極.....	10
圖 5：Sharp之VHF pulse plasma示意圖.....	10
圖 6：濺鍍源的HIPIMS電漿分佈	10
圖 7：Flexcellence計畫使用MW PECVD(左圖)、HWCVD(中圖)及VHF PECVD(右圖) 三種設備於捲揚式機台生產矽薄膜太陽能電池.....	11
圖 8：捲揚式機台內電漿增強離化之電子束蒸鍍設備示意圖	12
圖 9：捲揚式機台內磁控濺射設備示意圖	12
圖 10：德國Von Ardenne 公司的FOSA1300 磁控濺鍍膜設備示意圖	13
圖 11：電漿增強離化之電子束蒸鍍設備示意圖.....	13
圖 12：建築物玻璃之九層低輻射膜.....	13
圖 13：電子束蒸鍍鍍膜，(a)未使用電漿增強離化，(b)使用電漿增強離化... ..	13
圖 14：HIPIMS放電的情形	14
圖 15：HIPIMS放電時的電壓電流隨時間變化圖.....	15
圖 16：HIPIMS鍍CrN薄膜界面區之Fe、Cr及Ar濃度分佈	15
圖 17：兩種Ta膜分別以HIPIMS和傳統方法鍍膜比較	16
圖 18：以Arc bond sputtering和HIPIMS方法製鍍CrN/NbN和CrN鍍膜之摩擦係數	17
圖 19：不同鍍膜方法的CrN磨耗係數	17

一.目的

本次公差係參加美國真空鍍膜協會(Society of Vacuum Coaters, SVC)於芝加哥主辦的第 51 屆國際真空鍍膜技術研討會,以及美國真空協會 (American Vacuum Society, AVS)於聖地牙哥主辦的第 35 屆國際冶金鍍膜與薄膜技術(ICFCTM)研討會並受邀專題報告及發表論文;另順道參訪舊金山 Lawrence 柏克萊國家實驗室(LBNL)之電漿鍍膜設施。希藉由國際性研討會之參與,瞭解歐美日等先進國家之真空電漿鍍膜技術、設備開發與工業應用之最新發展趨勢,尤其是關於本所刻正發展之大面積產業應用電漿鍍膜裝置相關技術之瞭解與借鏡,對本所在光電與傳統產業之推廣應用,極具參考價值;本次受 ICFCTM 研討大會邀請做專題報告,介紹本所最新電漿表面工程研發成果,不但提昇本所國際知名度,並結識更多專家學者與吸收新知,創造更多國際合作空間。舊金山 Lawrence 柏克萊國家實驗室(LBNL) 參訪之行,實地觀摩高功率磁控脈衝電漿源(HIPIMS)、過濾式陰極電弧(FCVA)、金屬離子佈植(MePIII)等電漿鍍膜設施,除對該國際知名實驗室之研發方向與成果更深入瞭解外,雙方並就研究專長之互補性、未來之合作空間具體交換意見。

二.過程

(一) 行程

本次公差行程:

- | | |
|------------------|---|
| 4 月 19 日 | 自桃園國際機場出發,抵達美國舊金山。 |
| 4 月 20 日 | 自舊金山前往芝加哥。 |
| 4 月 21~23 日 | 參加美國真空鍍膜協會於芝加哥主辦的第 51 屆國際真空鍍膜技術研討會。 |
| 4 月 24 日 | 於芝加哥繼續參加研討會,會後搭機返回舊金山。 |
| 4 月 25 日 | 於舊金山,赴 Lawrence 柏克萊國家實驗室之電漿應用實驗室參訪,並就本所電漿鍍膜技術發展方向與應用領域,以及未來雙方合作方式等事宜進行討論。 |
| 4 月 26 日 | 於舊金山研析整理資料。 |
| 4 月 27 日 | 自舊金山搭機前往聖地牙哥。 |
| 4 月 28 日~5 月 1 日 | 參加聖地牙哥舉辦之第 35 屆國際冶金鍍膜與薄膜技術研討會及受邀專題報告並發表論文。 |
| 5 月 2 日 | 自聖地牙哥搭機抵舊金山。 |
| 5 月 3~4 日 | 自舊金山搭機返回台灣。 |

(二) 參加第 51 屆國際真空鍍膜技術研討會

2008 年第 51 屆國際真空鍍膜技術研討會於 4 月 21 日起一連 4 天在美國芝加哥舉行，此會議係針對全世界著名真空(電漿)鍍膜廠商、學術機構與政府研究機構舉辦之國際性研討會與展覽會。會中邀請大師級專家學者進行各應用領域的專題演講，發表之論文均以前瞻工業應用為主，尤以薄膜太陽能電池、綠色節能材料、精密機械加工、網路通訊、生醫與微機電產業等之應用議題最熱門，吸引歐美日韓等 25 國超過 500 位專業人士與會。本次研討會型式除論文發表、海報展示、廠商展覽外，大會並安排特殊應用主題專題演講。會議每日自上午八點三十分迄下午五點十五左右，時程緊湊，分四個時段進行，每一時段同時在四個會議室進行不同主題的論文發表，其主題涵括十大類：(1)發電與能源轉換、(2)電漿處理、(3)磨耗與裝飾鍍膜、(4)捲揚式鍍膜、(5)新技術、(6)大面積鍍膜、(7)高功率脈衝磁控濺鍍、(8)製程控制與儀器、(9)智慧型材料、(10)光學材料等。大會共收錄 221 篇論文，口頭報告者占 200 篇，以張貼海報方式呈現者有 21 篇。總篇數以美國最多，計 87 篇，其次德國 38 篇、英國 25 篇、加拿大 9 篇、荷蘭 7 篇、韓國 6 篇、日本 4 篇等等。綜言之，美、德、英等國積極搶佔薄膜太陽電池、智慧型節能材料、光學膜、耐磨抗蝕與裝飾膜等大型鍍膜設備之全球性市場，荷蘭則往太陽電池鍍膜方面發展，而日本偏重於顯示器的透明導電的鍍膜技術開發，加拿大則以光學鍍膜為主。會議期間所舉辦的真空鍍膜產品展示會，參展廠商計有 162 家，幾乎囊括世界著名之真空鍍膜廠家，其展出之最先進之真空產品如真空零組件、電漿源、磁控濺鍍源、高功率電源供應器、靶材等，對本所未來有關電漿鍍膜實驗室之真空鍍膜系統設計、製造與開發等，具重要參考價值。

本次參加之會議，選定與本所電漿鍍膜研究計畫相關議題者，以大面積產業應用電漿鍍膜技術與裝置之相關論文為主，其領域包括薄膜太陽能電池、節能智慧型材料、耐磨抗蝕硬膜、裝飾膜、透明導電膜(TCO)、抗反射膜、抗靜電膜、可撓式電路板、及光學與金屬膜等鍍膜，鍍膜技術以物理氣相沉積(PVD)與電漿輔助化學氣相沉積(PECVD)等；鍍膜設備包括批次式(batch)、群集式(cluster)、連線式(in-line)及捲揚式(roll to roll)鍍膜設備等。會議要點及心得：

- (1) 大面積產業應用之電漿鍍膜技術與裝置開發仍為未來市場發展主流，研究方向以發展大面積、高密度、高均勻度電漿產生設備來提昇鍍膜面積、沉積速率與品質，並且開發低溫、清潔、活化與多層鍍膜等多樣化、多功能性製程技術，方能符合各項產業應用領域需求，達到降低成本，增加全球市場競爭力與佔有率。

- (2) 無論是連線式或捲揚式之電漿鍍膜設備，凡其應用領域不同，所使用的製程與腔體數目即不相同，例如非晶矽(a-Si)薄膜太陽電池製程包括三道薄膜製程與三道雷射圖案化(laser scribing)製程，第一道先使用物理氣相沉積(PVD)設備在玻璃基板鍍一層透明導電氧化層(TCO)，第二道以雷射在 TCO 薄膜圖案化，第三道以電漿輔助化學氣相沉積(PECVD)設備於 TCO 薄膜再鍍一層矽薄膜，第四道再以雷射在矽薄膜圖案化，第五道則以 PVD 設備於矽薄膜上鍍一層金屬膜，第六道再以雷射將金屬薄膜圖案化，最後再以玻璃進行封裝即完成一矽薄膜太陽電池模組。
- (3) 上述製程所製造之非晶矽薄膜太陽電池之能量轉換效率約在 5~7%左右。若將非晶矽產品提昇 p-i-n 三層堆疊結構(兩層非晶矽與一層微晶矽之串接式太陽電池(tandem silicon solar cells，簡寫為 a-Si/ μ -Si))，則電池效率提昇約 1.5 倍達到了 10 %左右，設備與製造成本將更高。
- (4) 決定矽薄膜太陽電池模組效率與成本的關鍵技術為 PECVD 設備與微晶矽(μ -Si) 薄膜品質，因此太陽能電池製造商如 United Solar、設備製造商如 Applied Materials、及國家研究機構如德國 Fraunhofer Institute 等皆積極投入大量資金與人力，進行新穎 PECVD 設備與製程開發。
- (5) 目前國際研發重點在發展新穎之大型、高密度、高均勻度電漿源例如超高頻(VHF)、微波(MW)、Helicon及Hollow Cathode等電漿反應器，用於開發大面積(基材 $>1\text{m}^2$)、高沉積速率之PECVD 微晶矽薄膜製程技術與設備。目前較被注意的PECVD設備種類包括超高頻電漿輔助化學氣相沉積(VHF PECVD)、微波電漿輔助化學氣相沉積(MW PECVD)、及熱燈絲化學氣相沉積(HWCVD)等三種設備。而使用Helicon及Hollow Cathode兩種電漿源之PECVD設備所產生電漿源密度高達 $1 \times 10^{12} \text{ n/cm}^3$ 以上，已有一些研究單位積極開發中。現階段有具體成果發表者，首推三菱重工(Mitsubishi Heavy Industry)採用VHF PECVD，將RF頻率由原來 13.56 MHz提昇至 60 MHz，微晶矽沉積速率增加 10 倍並保持原來品質；並且採用相位調制方法(phase modulation method)，有效解決基板面積增大至 $1.4\text{m} \times 1.1\text{m}$ 時，60 MHz VHF所伴隨駐波干擾與電漿分佈不均勻問題，均勻度維持在 $\pm 10\%$ 以內。其次為美商應用材料 (Applied Materials) 採用非晶/微晶串接的電池結構，利用 13.56MHz RF平板電極電漿源於 1.4m^2 基板垂直的連線式製造設備進行微晶矽薄膜合成，將薄膜太陽電池轉換效率提昇更達 10.4%轉換效率；而使用群集式設備，面積更提昇至 5.7m^2 的超大基板，太陽電池轉換效率更達

9.1%。這兩種結果將整個生產方式帶到以面積來換取鍍膜速度的另一種思維模式。

- (6) 瑞士、德國、英國及挪威等歐盟國家共同合作之 Flexcellent 計畫，主要目標是開發大型 roll to roll 設備以生產每瓦小於 0.5 歐元的薄膜太陽能電池，其中微晶矽鍍膜設備同時選用 VHF PECVD、MW PECVD 及 HWCVD 等三種設備進行開發，最後將評估並採用製造成本最低的設備提供工業界進行矽薄膜太陽電池生產使用。雖然 HWCVD 設備的成本較 MW PECVD 及 HVF PECVD 等兩種設備成本便宜，但微晶矽薄膜穩定度是 HWCVD 設備必須克服的問題。此外，雖 MW PECVD 設備的沉積速率快，但設備擴大費用過高有待改善，該計畫未來之發展值得注意。
- (7) 本所已有大型電漿產生、功能性鍍膜製程開發、以及工業量產電漿鍍膜設備製造等技術，並推廣應用至國內傳統產業、五金產業與光電產業。傳統產業的應用包括陰極電弧被覆盜金膜替代陽極發色處理，氮化鉻膜替代電鍍鉻，電漿輔助蒸鍍厚鋁膜替代電鍍鎳等非環保製程。五金產業則以電漿氮化與被覆硬膜複合製程，應用於大型螺桿延壽改質。而光電產業可中空陰極電漿快速活化搭配透明導電膜製程，應用可撓式基材如 PET 等。
- (8) 本所具有系統整合能力，將濺鍍與蒸鍍等 PVD 製程技術整合成批次式、連線式及捲揚式之工業型電漿處理。惟本所雖有電漿源技術，但 PECVD 大面積電漿源發展起步較晚，目前正積極引進 UCLA Helicon 大面積電漿源技術，發展大面積高產能之 PECVD 電漿鍍膜設備。
- (9) 為免主流關鍵技術受制於國外大廠，超高頻(VHF)及 Hollow Cathode 之 PECVD 電漿源積極發展中，以期建立自屬專利。高分子軟式基板 PECVD 之低溫、清潔、活化與多層鍍膜等多樣化、多功能性製程，係本所跨入薄膜太陽能電池與節能智慧型材料等光電產業不可缺少的的技術。

(三)參訪 Lawrence 柏克萊國家實驗室(LBNL)之電漿應用部門

4 月 24 日赴舊金山拜訪 Lawrence 柏克萊國家實驗室(LBNL)之電漿應用部門負責人 Dr. Andre Anders，瞭解其實驗室之電漿浸沒離子注入與鍍膜(PIII&D)、高功率磁控脈衝電漿源(HIPIMS)、過濾式陰極電弧(FCVA)、金屬離子佈植(MePIII)等設備的最新發展與應用，特別專注於這些技術運用在薄膜太陽能電池及智慧薄膜材料的情形，以作為本所

類似實驗設施未來研究規劃之參考。Dr. Andre Anders 是 Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition(PIII&D)之編著者，該書於 2000 年出版，內容涵蓋 PIII&D 的原理、設備與應用，係為從事 PIII&D 研究人員必備重要參考書。Dr. Andre Anders 在我們所參加的兩個研討會中各有一篇論文發表：SVC 真空鍍膜研討會中，受邀在 Hot Topic on High Power Impulse Magnetron Sputtering (HIPIMS)發表探討 HIPIMS 鍍膜機制之論文一篇；擔任 ICMCTF 研討會 Section B2：Arc and E-Beam Coatings and Technologies 的研討會主席，並於 Section C2-1 Optical Thin Films for Active Devices and Microsystems 發表有關鍍膜技術在智慧節能材料應用之論文一篇。由其所發表論文，可印證我們往 HIPIMS 技術開發與智慧節能材料應用等研究研究方向相當正確。而 Dr. Andre Anders 在 LBNL 電漿應用實驗室的「高能量 PIII 氮離子注入技術」為目前工業界最常使用之電漿氮化的一種輔助技術，主要應用於基材無法忍受電漿氮化之高溫處理。由於 PIII 較電漿氮化之處理成本高出兩倍以上，在電漿氮化能夠處理時，無需使用高能量 PIII 氮離子注入，此與我們實驗室之作法相同。

LBNL 電漿應用實驗室的高功率磁控脈衝電漿源(HIPIMS)技術的研究主題包括：HIPIMS 之脈衝頻率、脈寬、高壓、與多頻堆疊波形等製程參數對金屬或非金屬離子的能量分佈、沉積速率、膜質緻密度、鍍膜與基材均勻度等特性之影響；其中靶材毒化(濺射效率變差)、濺射率的溫度與高壓效應與高溫靶面蒸發現象等機制，正由一位大陸的訪問學者在實驗室作深入的研究。而過濾式陰極電弧(FCVA)技術的研究已逐漸被 HIPIMS 技術所取代，主因乃 FCVA 技術是將陰極電弧所產生大粒子藉由一 90 度彎曲磁場濾除，使鍍膜細密，卻也造成鍍膜速率與面積過小，使其工業應用大受限制。而 HIPIMS 使用瞬間大功率將靶離子濺射出來，再藉由磁場增強電子離化效應，幾乎沒有大顆粒子產生，且離子束流大，因此鍍膜速率快，已成為相當熱門研究主題。此外，Dr. Andre Anders 特別帶領參觀新建立之智慧型薄膜材料實驗室，展示所使用之單一真空腔體配置 15 組 Arc 金屬靶用來發展先進智慧型薄膜材料之先進技術。

LBNL 著重於開創性基礎研究，而本所已有大面積鍍膜設備開發技術，目前所欠缺的是薄膜太陽能電池與智慧型薄膜材料之 PECVD 設備與多層膜製程技術，未來若能合作開發新製程技術，對本所切入光電產業，極有助益。

由於雙方研究性質之互補性高，未來相互邀訪與合作之機會頗大。Dr. Andre Anders 並歡迎本所選派年輕具潛力之研究人員至其實驗室進行短期研究合作。參訪 LBNL 此行收穫良多，除與國際知名專家互動交流外，並瞭解著名實驗室研究現況，對本實驗室現階段及未來研究計畫之擬定與執行，極具參考價值。

(四) 參加聖地牙哥舉行第 35 屆國際冶金鍍膜與薄膜技術研討會並受邀專題報告

美國真空協會 (American Vacuum Society, AVS) 是國際上最具規模的真空鍍膜科技學術研究團體，每年定期於在聖地牙哥之城鄉旅館舉辦國際冶金鍍膜與薄膜技術 (ICMCTF) 研討會。今年是第 35 屆 (ICMCTF 2008)，會期由 4 月 28 日至 5 月 2 日共 5 天，論文篇數超過 600 篇，其中 75 篇並受邀口頭發表。來自 36 個國家近 800 位專家學者參加，以學術界為主，結合工業界專家就真空鍍膜之理論與應用進行研討，特別著重於學術界相當感興趣的各種先進鍍膜之成長機制與特性之理論模式、以及硬膜在工業界的應用成果。今年更將薄膜太陽能電池、智慧型節能材料與生醫薄膜材料分開討論，使會議主題由原來八項增加至十一項，包括：(1) 高溫用途鍍膜、(2) 硬膜與氣相沉積技術、(3) 光學薄膜、(4) 碳與氮化材料、(5) 鍍層磨耗與薄膜機械性質、(6) 鍍膜與薄膜先進特性、(7) 應用、製造與設備、(8) 鍍膜與薄膜新視野、(9) 薄膜理論與實驗研究、(10) 燃料電池鍍膜、(11) 鍍膜生物活化與表面生醫功能性。會中以學術論文居多，主要探討 PVD 多層硬膜成長機制及複合製程在硬膜及光學膜之開發與應用；而工業應用論文仍以傳統硬膜在工具、膜具、刀具、汽車航太引擎、光學、機械、半導體與生醫等領組件應用為主。國際著名硬膜及光學真空鍍膜設備廠商除了發表新穎產品與製程技術外，儀器展示會的豐富資訊使得與會者收穫更加豐碩。

艾啓峰組長免註冊受邀就創新表面鍍膜工業應用作專題演講，講題為本所電鍍表面工程技術在工業上之應用。與會國際鍍膜大廠商與國家研究機構如德國 Fraunhofer 研究所與美國西南研究所等對本所在大面積裝飾膜技術在建材應用之成果甚感興趣；本所應用在中國廟宇的大面積裝飾鍍膜技術，現居世界領先地位，更是與會各大廠家注目的焦點，討論尤其熱烈。與會者提問包括本所大面積 PVD 電漿鍍膜技術的鍍膜均勻度、附著力與使用壽命如何？以及本所大面積鍍膜設備應用情形。本所長柱形陰極電弧技術應用在大型建材的精髓經艾組長淋漓盡致之解說，充分顯示本所多年發展出來的 PVD 技術的獨特與優異性；本所大面積批次式、連線式與捲揚式等鍍膜設備推廣產業情形，亦加以詳細說明。會後美國德州西南研究所離子表面工程部門 Dr. Wei 主動建議與本所建立起合作關係，提議下面三種方式：(1) 派遣年輕研究人員到西南研究所實驗室作短期(1-3 月) 研究，(2) 成立正式合作計畫，與(3) 來台訪問。

此外，蔡文發就鍍膜生物活化與表面生醫功能性作口頭論文發表，題目：利用 PIII 氮化 Ti6Al4V 對 UHMWPE 的磨潤研究，探討人工關節材料 Ti6Al4V 經高能量 PIII 氮離子注入處理後，其與模擬人體關節韌帶的超高分子量聚乙烯(UHMWPE)的磨潤特性，研析高能量氮離子注入 Ti6Al4V 產生之 TiN 析出物達到表面強化效果，增加 Ti6Al4V 與

UHMWPE 磨潤性，降低磨屑產生，增加人工關節使用壽命之相關機制。本論文探討三種氮離子注電壓(15、25 及 35 kV)及三種氮離子注時間(1、2 及 3 hr)對人工關節磨屑產生量之影響，發現氮離子注入電壓愈高與注入時間愈久，人工關節磨屑產生量愈少，使用壽命愈久。此結果導因於氮離子注入電壓愈高，氮離子注入愈深，表面強化層愈厚，以及氮離子注入時間愈久，氮離子注入劑量愈高，產生 TiN 的量愈多，強化效果愈佳所致。利用模擬人工關節在人體環境之磨耗機進行 4 百萬次測試，結果顯示 35 kV 及 3 hr 之 PIII 氮化處後之 Ti6Al4V 可使人工關節的 UHMWPE 磨屑降低約 1 倍左右，效果顯著。會中回答兩項提問，其一：人工關節使用壽命約 10 至 15 年左右，4 百萬次模擬測試僅模擬 4 年人工關節磨耗測試結果，應將 Ti6Al4V 氮化層提高多厚，才能使其壽命提昇至一倍？回覆如后：根據實驗結果，35kV PIII 氮離子注入的改質層可使其耐磨耗效果提昇 4 年(通過 4 百萬次磨耗測試)，欲使其 10 至 15 年左右的壽命提昇一倍，所使用 PIII 氮離子注入電壓應在 100 kV 以上，改質層厚度約達 0.9 μm 左右。其二：為何利用 PIII 氮化技術強化 Ti6Al4V 表層來降低人工關節的 UHMWPE 磨屑產生量？回覆如后：雖 Ti6Al4V 的強度比 UHMWPE 大超過百倍，但當 Ti6Al4V 與 UHMWPE 在人體環境對磨時，Ti6Al4V 表面約 10~20 nm 的 Al₂O₃ 緻密保護層，很容易因水分子中的氫滲入造成氫脆而破裂，小裂片將插入 UHMWPE 內直接對 Ti6Al4V 刮磨，致使 Ti6Al4V 表面嚴重破壞，因而大量 UHMWPE 磨屑產生。利用高能氮離子注入 Ti6Al4V 使其在 Al₂O₃ 緻密保護層下形成一層 TiN 來阻止氫原子滲入，確保 Al₂O₃ 緻密保護層不破裂，有效降低 UHMWPE 磨屑產生；又因 TiN 析出物強化效果，更不容易將 UHMWPE 磨出。當然，亦可以進一步考慮對 UHMWPE 改質，降低其磨屑產生量。本項研究正在撰寫成期刊論文，預計今年發表。另一篇 poster 論文發表，題目為“The tribological behavior of artificial joint coated with diamond-like carbon films deposited by plasma immersion ion implantation”。該篇論文探討利用 PIII 技術在 Ti6Al4V 鍍一層類鑽碳膜(DLC)，探討不同 PIII 製程參數所合成 DLC 與 UHMWPE 磨潤性行爲，以獲得人工關節磨潤最佳之 PIII 製程參數。

本次會議討論最熱烈主題仍然為硬膜發展與應用，諸如鑽石膜、類鑽碳膜或超晶格結構等硬膜的皆有新的應用與進展。全世界硬膜大廠，聚集在展覽會場展示新成品與先進硬膜鍍膜設備。應用的領域涵蓋工具、模具、刀具、鑽頭、引擎及機械耐磨工件等，這些大廠幾乎壟斷了全球市場。臺灣由於沒有汽車引擎製造商，且工具、模具、刀具、鑽頭等附加價值不高，硬膜設備發展應用大受壓縮。本所雖具備製造硬膜設備的能力，除非業界有此需求，才有繼續投資發展的價值。此外，硬膜在提昇核電廠管路抗沖蝕應用，可行性雖高，有無發展必要，端視台電有無需求。大型鍍膜技術與設備在薄膜太陽電池與綠色節能材料的最新發展相關議題，尤其大型 PVD 鍍膜相關技術發展，更是本所

欲積極深入的重點。舉凡薄膜太陽電池的透明導電膜(TCO)與金屬接線、以及綠色節能元件的多層鍍膜等製程的蒸鍍或濺鍍等 PVD 技術仍為未來市場主流。是以此行儘量選擇大型 PVD 技術之相關議題參加，以彌補前一研討會較注重 PECVD 技術在薄膜太陽電池的發展而忽略 PVD 技術在此方面應用。大型蒸鍍與濺鍍技術與設備仍以發展大型、多功能、與多層膜設備開發，提昇鍍膜面積、沉積速率與應用領域等技術，達到降低成本目的為主。德國 Fraunhofer Institute for Surface Engineering and Thin Film (IST)，針對玻璃平板被覆面積可達 3000 mm×6000 mm 高品質、低輻射、陽光控制、低電導、高反射膜，所採用的為磁控濺射法，此實驗室相關發展值得注意。

三、心得

本次赴美參加國際性會議與參訪 LBNL 心得如后：

(一)低價、高產量 PECVD 及 PVD 電漿被覆系統為未來發展趨勢

目前薄膜太陽能電池或節能智慧型材料，都面臨效率偏低、量產率不高、設備昂貴等製造成本過高問題，但由於可製造於價格低廉的玻璃或可撓性塑膠與不鏽鋼薄片等基板上，以及可大面積與客製化等降低成本之優點，仍然吸引許多製造者與研究機構開發研究。本所已有大型電漿產生器、功能性鍍膜製程開發、以及工業量產電漿鍍膜設備製造技術，並且具有多重 PVD 製程技術整合成批次式、連線式及捲揚式之工業型電漿處理之能力，目前已經推廣應用至國內傳統產業、五金產業與光電產業等應用。因此，本所若能儘快將大面積高產能之 PECVD 電漿鍍膜設備與多層矽薄膜製程技術建立起來，對於進行薄膜太陽能電池與綠色智慧節能材料等製造技術開發具有相當優勢。

矽薄膜太陽能電池主要為 p-i-n 三層矽薄膜組成之半導體結構，太陽光由本質 (intrinsic)層吸收產生電子及電洞對，並藉由 p doped 及 n doped 上下兩層矽薄膜層所產生之電場，分別將電洞與電子加速並移往 P doped 及 N doped 矽薄膜層集中，再藉由透光及導電佳之透明導電電極(TCO)與金屬電極(Al)導出電流，達到供電目的。矽薄膜太陽能電池製程主要以 PVD 技術製造導電電極和金屬電極，而以 PECVD 技術製造 p-i-n 結構之三層半導體矽薄膜。因此以本所現有工業量產電漿鍍膜設備的 PVD 技術與經驗，已足以提供矽薄膜太陽能電池所需之 PVD 製程技術，只要再將大面積、高產量 PECVD 製程設備整合成批次式、連線式或捲揚式之工業型設備，便能達到降低生產成本目的。

目前大面積、高產量 PECVD 設備的發展仍以 VHF PECVD、MW PECVD 及 HFCVD

等三種技術發展最受重視。日本三菱重工(Mitsubishi Heavy Industry)的VHF PECVD係為解決原先所使用RF PECVD合成非晶或微晶矽薄膜之沉積速率太低問題，如附圖 1 所示。主要是將傳統 13.56 MHz RF頻率的電源產生器提昇至 60 MHz電源產生器，並且藉由VHF電磁場急速變化來增加氣體解離率，提昇電漿密度達 10 倍以上；此外，當頻率由 13.56 MHz增加至 60 MHz時，電磁波便會在面積為 1.4m × 1.1m之兩金屬平板間產生駐波干擾，因而導致電漿與鍍膜不均勻等問題。為謀解決之道，三菱重工專家首先將金屬平行板改成等效結構之梯型(ladder-shape)管狀電極設計，並且採用 60 MHz電源產生器多點輸入方式，再配合相位調制方法(phase modulation method)，使VHF電磁場藉由相互間不同相位疊加方式，消除駐波干擾問題。根據三菱重工研究數據顯示，60 MHz之RF PECVD大面積(1.4m × 1.1m)之微晶矽薄膜沉積速率增加 10 倍(1.4 nm/s)，均勻度維持在±10%以內(參考圖 2 及 3)，轉換效率達 13.8%。日本IHI則採用一種U型管狀結構之電極及 85MHz VHF電源供應器，利用U型管狀結構的轉折點來擾亂電極內的電磁場，經由疊加效應，以解決駐波干擾問題，如附圖 4 所示。圖 5 為日本Sharp採用VHF管狀電極結構，並且使用脈衝VHF電源供應器，適當調控脈衝的開關時間，使電漿內自由基互相作用時間縮短，有效減少聚合物的產生量，達到提昇微晶矽膜質，增加其光電轉換效率。瑞士Oerlikon採用 40.68MHz VHF電漿源，玻璃基板面積可增至 1.4m²，非晶矽薄膜有不錯均勻度。而美國Applied Materials仍採用 13.56MHz RF平板電極電漿源進行微晶矽薄膜合成，玻璃面積增大為 5.7m²，轉換效率達 9.1%，如附圖 6 所示。由此可知，大面積、高產量之PECVD技術與機台，為未來主要發展趨勢，主流機台尚未出現。

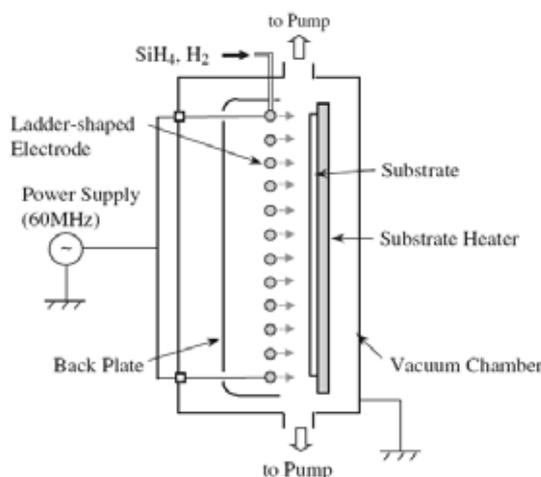


圖 1. 三菱重工之 VHF PECVD 示意圖

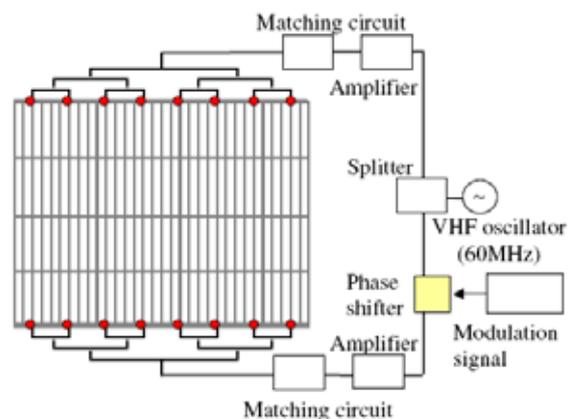


圖 2. 三菱重工 VHF PECVD 之電源相位調制方法(phase modulation method)示意圖

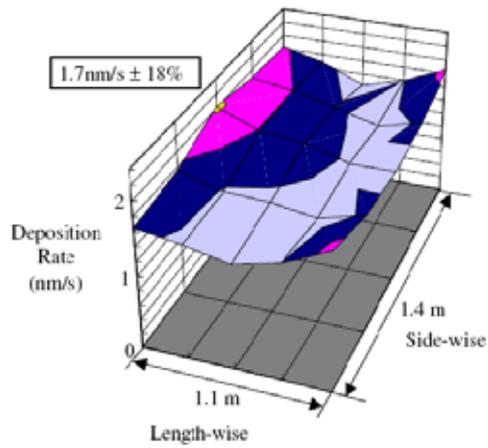


圖 3. a-Si:H 薄膜沉積均勻度在±10%以內

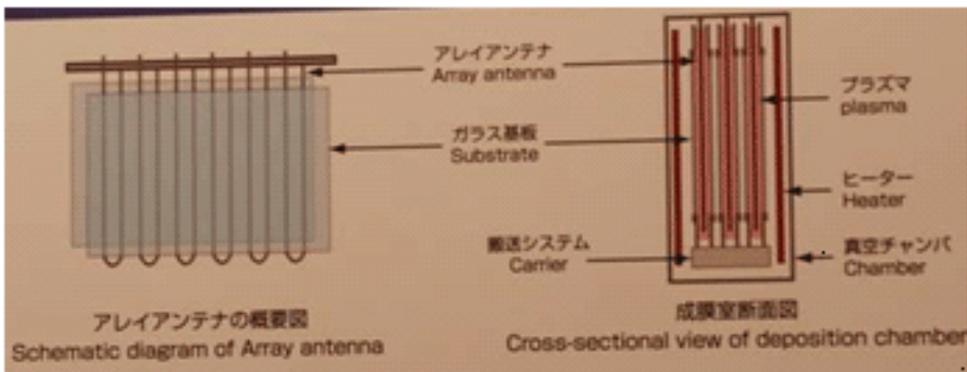


圖 4. 日本 IHI 之 85 MHz VHF PECVD 之 U 形管電極結構

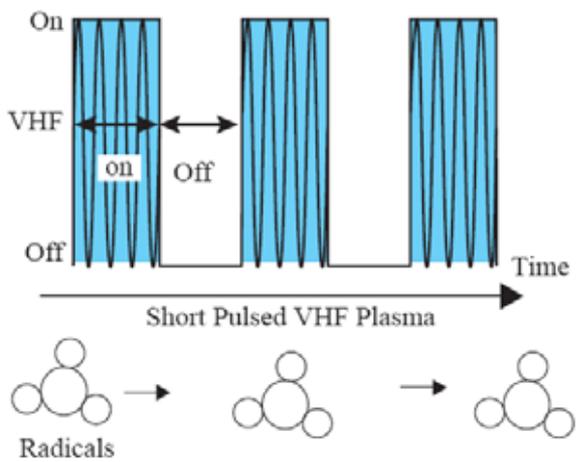


圖 5. 日本 Sharp 採用脈衝 VHF 電源供應器，有效降低聚合物產生



圖 6. 美國 Applied Materials 的 RF PECVD 於面積 5.7m² 玻璃基板鍍矽薄膜

另外，歐洲六國(瑞士、德國、英國、挪威、西班牙與斯洛維尼亞)共同合作發展捲揚式設備之Flexcellence計畫，是在製造矽薄膜太陽能電池於可撓性塑膠或不鏽鋼薄片等基板上，主要目的係整合學術界與製造商矽薄膜太陽能電池製造技術於捲揚式設備上，使製造成本降至每瓦 0.5 歐元(約 0.8 美元)。該計畫採用學術機構的微晶矽薄膜製程技術與具有製造捲揚式設備經驗之製造商共同開發，並直接利用製造商已發展出來的VHF PECVD、Microwave Wave(MW) PECVD及Hot-wire Chemical Vapor Deposition(HWCVD)等三種捲揚式設備直接開發矽薄膜製造技術 (參考圖 7)，而使用蒸鍍與濺鍍等PVD技術製造透明電極和金屬電極(參考圖 8 及 9)，預計今年底完成最佳化捲揚式矽薄膜太陽能電池製造設備評估，使其發電成本達每瓦低於 0.5 歐元。該計畫以能否大面積化與鍍膜品質來評估最能滿足需求的製造設備，其中三種PECVD技術各有其優缺點，例如VHF PECVD雖有大面積的高沉積速率優勢，但VHF的大面積電漿源會有駐波導致電漿與鍍膜不均勻，以及氣體游離率過高，使自由基反應過度劇烈而引發聚合物產生，破壞薄膜品質等問題待解決。而MW PECVD以Microwave Wave方法來提高氣體解離率與鍍膜速率，並且薄膜不會受到大量離子轟擊產生缺陷等優點，但當面積放大至 1m²以上，設備費用過高是問題所在。而HWCVD的方法具有高沉積速率與設備放大費用低廉等優點，但能否克服膜質不穩定問題是其關鍵。



圖 7. Flexcellence 計畫使用 MW PECVD(左圖)、HWCVD(中圖)及 VHF PECVD(右圖)三種設備於捲揚式機台生產矽薄膜太陽能電池

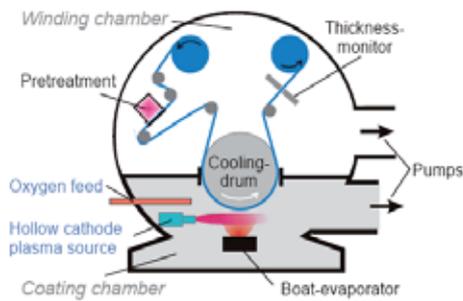


圖 8. 捲揚式機台內電漿增強離化之電子束蒸鍍設備示意圖

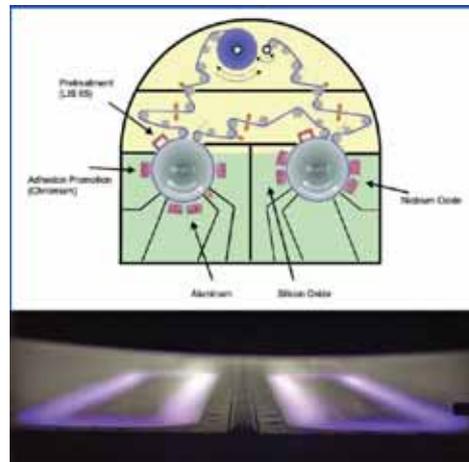


圖 9. 捲揚式機台內磁控濺射設備示意圖

至於蒸鍍與濺鍍的 PVD 技術選用，則需考量使用在相關製程的合適性。捲揚式蒸鍍或磁控濺鍍設備技術相當成熟，關鍵技術都掌握在大製造商手中，Flexcellence 計畫直接找製造商設計製造，最能滿足現實需求。基本上，磁控濺鍍在可撓性基材上的鍍膜技術，除了可以用於薄膜太陽能電池的透明導電電極(TCO)與金屬電極(Al)製程外，也廣泛應用於節能智慧型材料、可撓性電路板、抗反射眩光膜及抗電磁干擾電波器等。圖 10 所示為德國 Von Ardenne 公司的 FOSA1300 磁控濺鍍膜設備示意圖，設備特點為:1) 從 Unwinder 腔體到 Rewinder 腔體內，在兩個鍍膜捲軸 (coating drum) 周圍有十組磁控濺鍍裝置設計，大幅提高製作多層膜及多功能膜生產力。2) 採用腔體隔離及鍍膜前的電漿前處理設計，可以獲得更好的抽真空效果及最佳附著力之鍍膜層。3) 配備雙磁控濺鍍裝置，採用窗捲軸的設計可有效增加鍍膜應用領域。而 Von Ardenne 型號為 FOBA 600 的電子束蒸鍍設備，其特點為:1) 高成膜速率、高捲取速率、可作反應性厚膜與多功能膜蒸鍍。2) 不同基材、不同厚度及功能膜層等多方面應用。3) 電子束蒸鍍利用高功率 (可至 200KW) 的電子槍產生電子束之後，以偏向及彎曲系統將電子束引導至坩鍋，將成膜原料蒸發，並且通過 hollow cathode 電漿來增強離化率(參考附圖 11)，有效提昇膜層之附著力與緻密度(參考附圖 13)。然而，無論是捲揚式磁控濺鍍或是蒸鍍設備已朝向大面積、大尺寸、多種、多層材料方向發展，單一材料或鍍層已無法滿足多方面多功能之應用需求，將多種優異性質材料藉以多層結合成多功能性的鍍膜是一種創新的技術，也是未來發展主流。圖

12 所示為建築物玻璃窗所使用之多層結構之低輻射膜，配合製程使用多重靶，可使鍍膜速率可以到達 1.9m/min 以上，充分顯示捲揚式磁控濺鍍設備用於多層功能膜的市場競爭力。

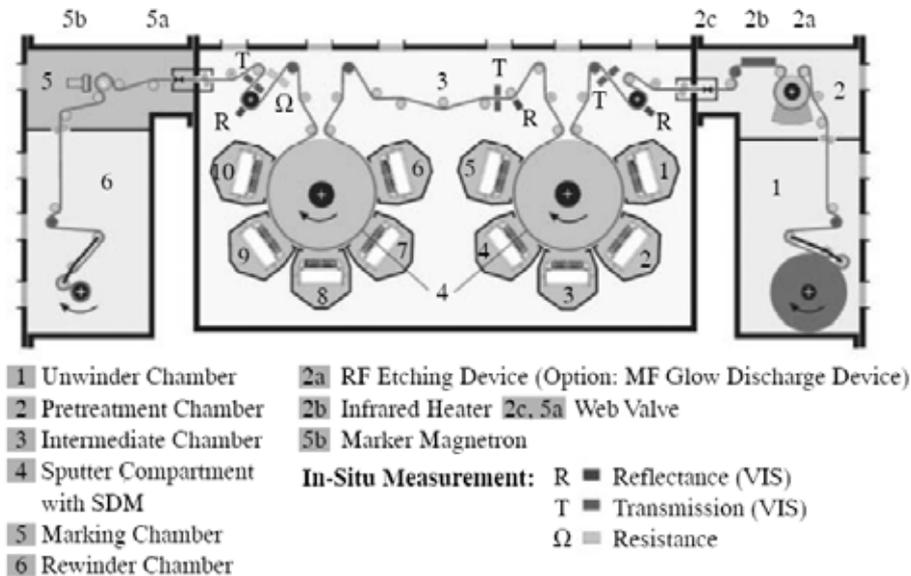


圖 10. 德國 Von Ardenne 公司的 FOSA1300 磁控濺鍍膜設備示意圖

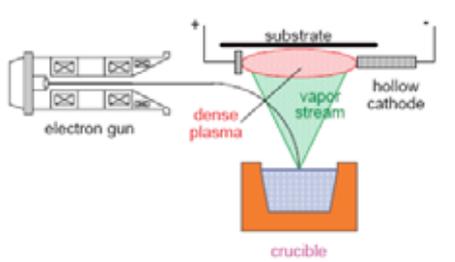


圖 11. 電漿增強離化之電子束蒸鍍設備示意圖

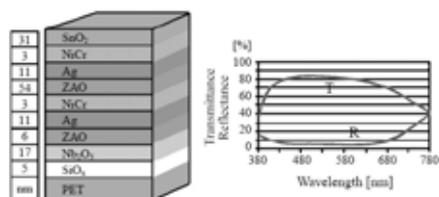


圖 12. 建築物玻璃之九層低輻射膜

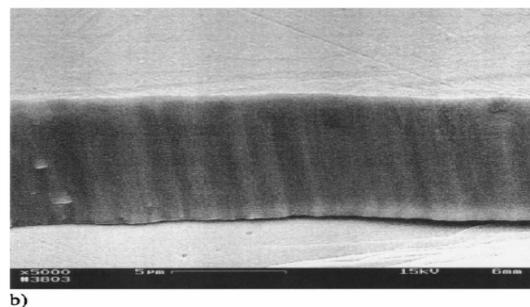
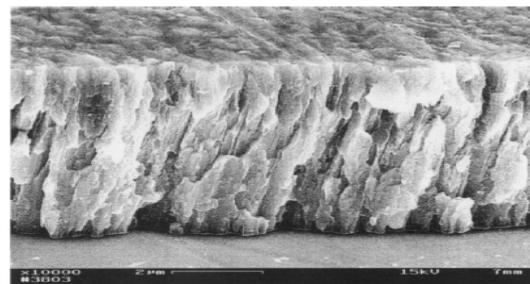


圖 13. 電子束蒸鍍鍍膜，(a)未使用電漿增強離化，(b)使用電漿增強離化

(二) 高功率脈衝磁控濺鍍技術(HIPIMS)提昇鍍膜品質重要利器

工業專用的電漿濺鍍 (Sputtering) 技術係將金屬材料濺鍍至塑膠、ABS及其他被鍍物上，使其外觀改變為類金屬，或增強其他表面功能。現因電漿濺鍍製程之離化率僅有5%左右，鍍膜附著力弱，緻密度差，是其應用性受限主因。高功率脈衝磁控濺鍍技術(High Power Impulse Magnetron Sputtering, HIPIMS)，克服上述缺點，在數百微秒脈衝功率內，電漿功率可達MW等級，鉻靶材單位面積功率達 3 kW/cm^2 且離化率高達 70%~100%，輕易就可鍍出各種高附著力及高機械性能之金屬膜、化合膜，是取代傳統電解、電鍍一大利器。對一般直流電源供應器而言，該功率太大使得操作時無法冷卻，靶材容易熔化。解決此問題的方法就是採用低工作週率(duty cycle)的脈衝技術，靶材的冷卻便可藉由控制脈衝電源的中斷時間(off time)，使其平均功率遠低於峰值功率，讓靶材有足夠的時間來冷卻。圖 14 所示為在 150 mm的鈦靶上之HIPIMS放電情形，圖中顯示靶面放電相當均勻，可有效避免微粒的產生。圖 15 所示為 HIPIMS放電時電壓電流的圖形，此時HIPIMS 峰值電壓為 1.8 kV，峰值電流為 3.5 kA，而脈衝頻率是 100 Hz，峰值功率達 4MW，電漿密度達 $10^{13}\sim 10^{14} \text{ ions/cm}^3$ ，相較傳統DC磁控濺鍍電漿密度($10^{10} \text{ ions/cm}^3$)高約 1000~10000 倍左右。



圖 14. HIPIMS 放電的情形

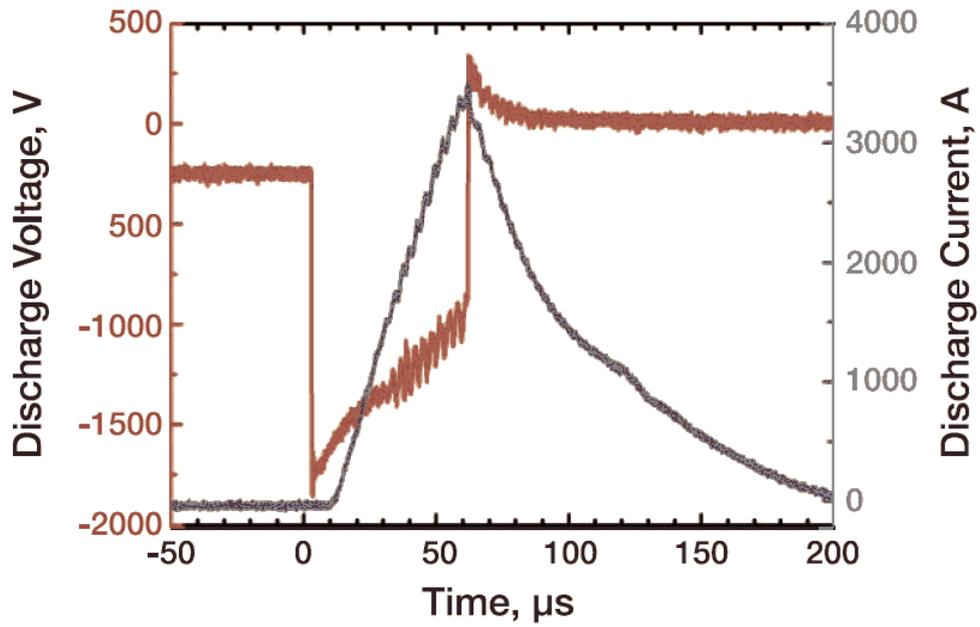


圖 15. 靶面積 1.2m 之 HIPIMS 放電時的電壓電流隨時間變化圖

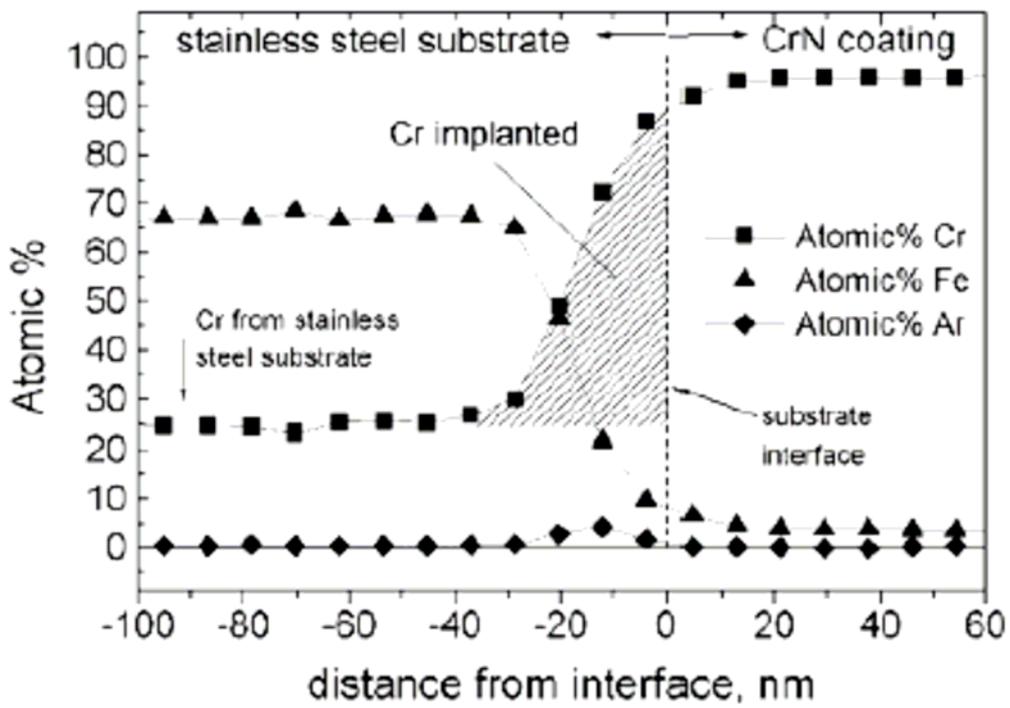


圖 16. HIPIMS 鍍 CrN 薄膜界面區之 Fe、Cr 及 Ar 濃度分佈

HIPIMS 具有兼顧磁控濺鍍和電弧蒸鍍的優點，因此可以調控濺射離子的能量和方向，產生高游離而無微粒的電漿。因此 HIPIMS 可利用部份高能量離子進行材料表面的前處理，主要是藉高能量離子轟擊材料表面，而使表面上的氧化層因濺射效應而去除。此外 HIPIMS 在鍍膜過程中，高能量的靶材離子經由注入過程而植入基材內，使靶材離子在基板和薄膜之間產生濃度漸減的深度分佈，而讓鍍膜與基材幾乎沒有清楚界面存在，有效提昇薄膜的附著力。圖 16 所示為利用 HIPIMS 沉積 CrN 在鋼材基板時，界面區之 Fe、Cr 及 Ar 濃度分佈隨深度變化，圖中可觀察到 Cr 離子植入鋼材基板內分佈情形。以上為 HIPIMS 在鍍膜初期，因有高能量靶材離子注入基材內而增加鍍膜附著力情形。另外，在鍍膜過程中，這些高能量靶材離子轟擊，從而產生緻密無微粒的薄膜。圖 17 說明兩種 Ta 膜在相同的條件下，分別以 HIPIMS 和傳統方法鍍在垂直於靶面的基板上，可看出 HIPIMS 鍍膜有緻密的微結構和較少的柱狀結構，同時結構不會產生傾斜，顯示 HIPIMS 優良的膜質。此外 HIPIMS 作前處理然後再以 HIPIMS 鍍 CrN 薄膜，可以得到非常好的抗蝕耐磨特性。圖 18 是以 Arc bond sputtering 和 HIPIMS 方法製鍍 CrN/NbN 和 CrN 鍍膜之摩擦係數，顯示以 HIPIMS 鍍 CrN 的摩擦係數最低。而使用不同鍍膜方法所得到之磨耗係數，也是以 HIPIMS 鍍 CrN 的磨耗係數最低，如圖 19 所示。

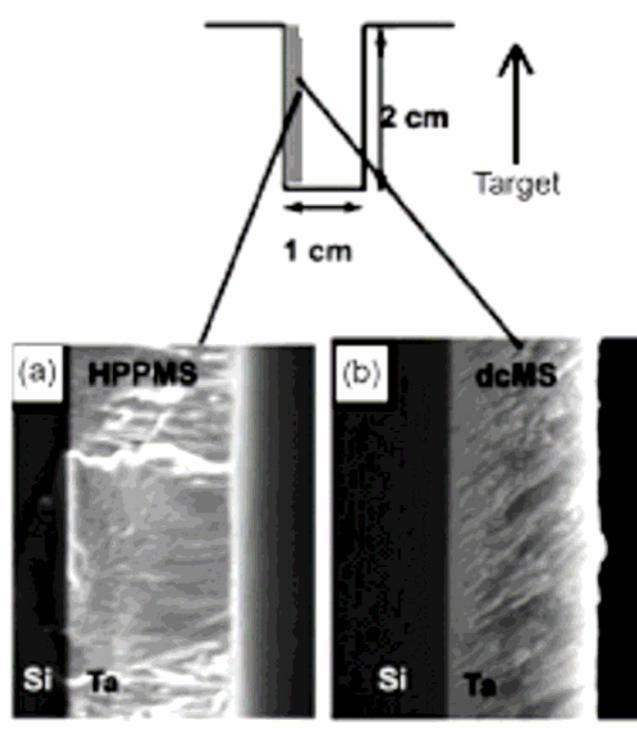


圖 17. 兩種 Ta 膜分別以 HIPIMS 和傳統方法鍍膜比較

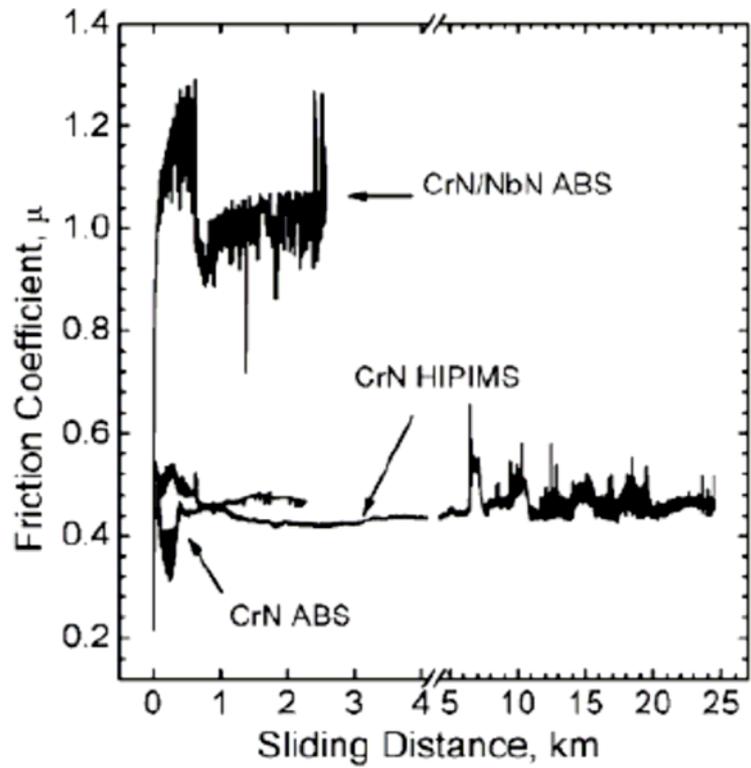


圖 18. 以 Arc bond sputtering 和 HIPIMS 方法製鍍 CrN/NbN 和 CrN 鍍膜之摩擦係數

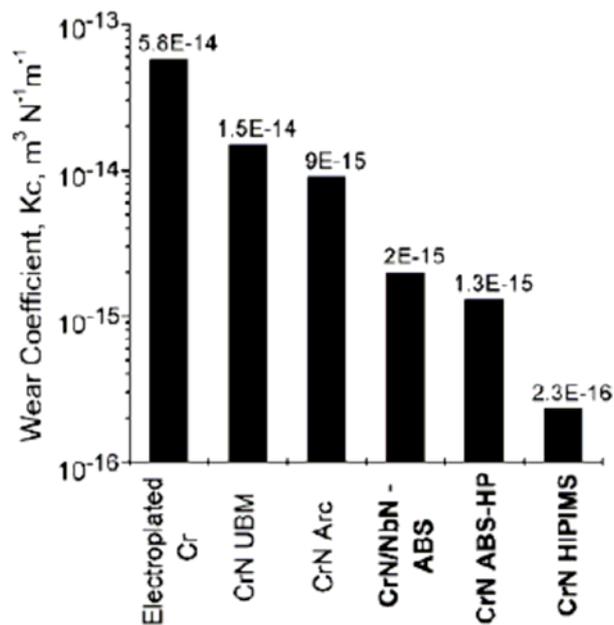


圖 19. 不同鍍膜方法的 CrN 磨耗係數

四、結論與建議

總結本次出國體驗與感想並提出相關建議(畫線部份為建議內容)：

1. SVC研討會主要著重薄膜製程設備及關鍵組件之發展及對工業製程之驗證，其中薄膜製程太陽光電產業為此行關注之重點，雖早已有應用產品，但限於極低功率電子產品，近來環保節能大力提倡，激勵了薄膜製程之太陽光電技術蓬勃發展。與會專家均認同薄膜製程可使產能極大化，相對成本最易極小化。其中有兩項因素仍有拓展空間，一為薄膜製程設備大型化、單純化及多種製程連續化，為降低成本主要關鍵；其次大面積製程之無晶與微晶矽複合製程，多重光譜吸收層之設計以大幅提昇效率，可有效降低成本，但製程程序增加相對設備成本亦增加，因此設備成本將成為成本考量最重要因素。若效率提昇成本小於設備增加成本，則事倍功半。目前國內諸多產業引進國外整條以玻璃為基材之生產線，仍以非晶矽薄膜單一製程為主流。因設備昂貴，但產能大，成本相互增減，最後取決於產品良率及後續設備運作費用。因此本所著手於設備搭配製程之開發，完全本土化，務使成本降至最低。過去本所在傳統產業所建立之基礎，輔導國內傳統產業使設備成本降至最低，產能提昇至最大，才得以成功使電漿薄膜技術替代非環保低價位之電鍍技術，對環保做出貢獻。如今在太陽光電能源產業將以此同樣模式結合國內產業往下世代矽薄膜太陽光電產業開發，特別以可撓式為基材之捲揚式連線系統開發。此技術在國外正在起步，僅United Solar在此研討會發表產品，但仍有極大空間進一步開發。以可撓式基材為基底之產品，原料成本可再進一步降低，唯受低溫製程限制，本所可發揮專長努力克服。
2. ICMCTF以冶金鍍膜為主軸，硬膜為大宗，其次是光學膜，歷年來進展不大，但最近幾年新興脈衝磁控濺鍍，兼顧陰極電弧高電漿密度、高附著性及磁控濺鍍高細緻薄膜之優點，已相當被重視。在新前瞻Session中，特別加入此主題，提出之結果顯現採用此技術均能顯示其特色，尤其是傳統電漿鍍膜技術之缺失，如附著性、緻密性、反應性所引起光電、機械等材料特性之加強能力，均有所證實；唯發展此技術面臨之高功率脈衝電源器之規格特性與膜質相關性不可分，如能掌控電源及製程技術，將有一系列之產出是可預期的。本所在電漿鍍薄膜製程研發一向不遺餘力，亦應積極努力開拓此新領域，特別在專利佈局方面搶佔先機。其次，此新技術在薄膜太陽能光電元件之透明導電膜製程預期可有效降低製程溫度，如此可使高分子可撓式基材如PET所面臨不耐高溫的瓶頸，獲得解決。其他目前被大量運用之阻滯膜如SiO_x若能以此技術替代，再應用於PET材料作太陽光電薄膜材、薄膜智慧材，不但可使整體製程連線，進一步降低成本，亦更具市場接受性。